

Patent  
Attorney's Docket No. 003510-115

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of )  
Hideo MIYAKE et al. ) Group Art Unit: Unassigned *7/6/01-1600*  
Application No.: Unassigned ) Examiner: Unassigned  
Filed: November 30, 2001 )  
For: Planographic Printing Plate Precursor )  
 )  
 )  
 )  
 )  
 )

JC821 U.S. PTO  
09/996892  
11/30/01



**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application Nos. 2000-365786 and 2001-029890

Filed: November 30, 2000 and February 6, 2001 respectively

In support of this claim, enclosed are certified copies of said prior foreign applications. Said prior foreign applications were referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copies is requested.

Respectfully submitted,

*BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.*

By:

*Platon N. Mandros*  
Platon N. Mandros  
Registration No. 22,124

Date: November 30, 2001

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JPC821 U.S. PRO  
09/996892  
11/30/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年11月30日

出願番号

Application Number:

特願2000-365786

出願人

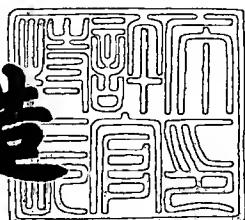
Applicant(s):

富士写真フィルム株式会社

2001年10月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3092884

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-00883

【提出日】 平成12年11月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/095

B41C 1/055 501

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 三宅 秀夫

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 小田 晃央

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 光本 知由

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版原版

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収染料を含み、赤外レーザの露光により水不溶性且つアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大するポジ型記録層を少なくとも2層設けてなり、上層のポジ型記録層の塗布量が0.05~0.45g/m<sup>2</sup>の範囲にあることを特徴とするポジ型平版印刷版原版。

【請求項2】 前記塗布量が0.05~0.45g/m<sup>2</sup>の範囲にあるポジ型記録層が、複数のポジ型記録層のうちの最も表面に近い部分に位置することを特徴とする請求項1に記載のポジ型平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はオフセット印刷マスターとして使用できる画像記録材料に関するものであり、特にコンピュータ等のデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版原版に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザ・半導体レーザは高出力かつ小型の物が容易に入手できる様になっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザは非常に有用である。

【0003】

赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料は、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、光を吸収し熱を発生するIR染料等とを必須成分とし、IR染料等が、未露光部（画像部）では、バインダー樹脂との相互作用によりバインダー樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、露光部（非画像部）では、発生した熱によりIR染料等とバインダー樹脂との相互作用が弱まりアルカリ現

像液に溶解して平版印刷版を形成する。

しかしながら、このような赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料では、様々な使用条件における未露光部（画像部）の現像液に対する耐溶解性と、露光部（非画像部）の溶解性との間の差が未だ十分とは言えず、使用条件の変動による現像過剰や現像不良が起きやすいという問題があった。また、取扱い時に表面に触れる等によっても、微細な傷が生じるなど、表面状態が変動しやすいが、このような微細な傷やわずかな表面変動が生じた場合にも、溶解性が向上してしまい、現像時に未露光部（画像部）が溶解してキズ跡状となり、耐刷性の劣化や着肉不良を引き起こし、外観も損なわれるという問題があった。また、このようなキズ跡状の部分は性能劣化を引き起こす懸念があるため、再度露光を行う必要が生じ、作業性が悪化するという問題も生じてくる。

#### 【0004】

このような問題は、赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料とUV露光により製版するポジ型平版印刷版材料との製版メカニズムの本質的な相違に由来する。すなわち、UV露光により製版するポジ型平版印刷版材料では、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、オニウム塩やキノンジアジド化合物類とを必須成分とするが、このオニウム塩やキノンジアジド化合物類は、未露光部（画像部）でバインダー樹脂との相互作用により溶解阻止剤として働くだけでなく、露光部（非画像部）では、光によって分解して酸を発生し、溶解促進剤として働くという二つの役割を果たすものである。

これに対し、赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料におけるIR染料等は、未露光部（画像部）の溶解阻止剤として働くのみで、露光部（非画像部）の溶解を促進するものではない。従って、赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料において、未露光部と露光部との溶解性の差を出すためには、バインダー樹脂として、あらかじめアルカリ現像液に対する溶解性の高いものを使用せざるを得ず、耐傷性に劣る、現像前の状態が不安定なものとなるといった問題を抱えている。

#### 【0005】

未露光部（画像部）の傷つきによる現像性の変動を抑制する目的で、例えば、ポジ型記録層に保護層を設けたり、記録層全体の層厚を大きくするといった対策

が提案されている。耐傷性に優れた膜強度の高い保護層を設けると現像性が低下する虞がある。また、記録層の膜厚を厚くすることで傷の発生に起因する欠陥の発生は抑制されるものの、感度が低下したり、記録層深部での溶解阻止能の解除性が低下する傾向があるといった問題があった。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、画像形成時の感度及び現像ラチチュードに優れ、画像部の傷に起因する欠陥の発生が抑制され、良好な画像を形成し得る記録層を備えたダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版原版を提供することにある。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、光熱変換剤を含有する記録層を少なくとも2層設け、その上下層のいずれにも赤外線吸収染料を含有させ、且つ、塗布量を所定の範囲に制御することにより、高感度で、傷の影響が抑制され、欠陥のない良好な画像を形成し得る平版印刷版原版を得られることを見出し、本発明を完成するに到った。

## 【0008】

即ち、本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収染料を含み、赤外レーザの露光により水不溶性且つアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大するポジ型記録層を少なくとも2層設けてなり、上層のポジ型記録層の塗布量が $0.05 \sim 0.45 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることを特徴とする。

この塗布量が $0.05 \sim 0.45 \text{ g/m}^2$ の範囲にあるポジ型記録層は、複数のポジ型記録層のうち、最も表面に近いところに位置することが好ましく、例えば、2層のポジ型記録層を備える場合には、上部のポジ型記録層であり、3層のポジ型記録層を備える場合には、その最上部のポジ型記録層がこれにあたり、以下、本発明ではこの最も表面に近い部分に位置するポジ型記録層を上部記録層と称する。

## 【0009】

本発明のポジ型平版印刷版原版の感度、現像ラチチュード、傷に対する画像部の耐性が優れる理由は明確ではないが、ポジ型の記録層として、赤外線吸収染料を含む記録層を少なくとも2層積層したものを用い、且つ、上部ポジ型記録層の塗布量を0.05～0.45g/m<sup>2</sup>の範囲とすることで、表面の傷の発生を抑制し、且つ、上部記録層に発生した微細な傷が記録層全体、特に、下部に位置する記録層に及ぼす影響を最小限とすることができますとのものと推察される。さらに、上部記録層を薄い記録層とし、そこに赤外線吸収染料を含有させることで、記録の高感度化が達成され、下部記録層にも赤外線吸収染料を含有させることで、現像ラチチュードの向上効果が得られる。また、理由は明確ではないが、高濃度現像液での画像部の耐現像性が向上することが確認されている。

## 【0010】

## 【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の平版印刷版原版は少なくとも2層のポジ型記録層を積層してなり、且つ、いずれの記録層にも赤外線吸収染料を含有することを要する。以下に、本発明の平版印刷版原版の記録層について説明する。

## 【0011】

以下、本発明における2層のポジ型記録層のうち、表面（露光面）に最も近い側に設けられているものを上部記録層、該上部記録層よりも支持体に近い側に設けられているものはいずれも下部記録層と称する。

## (上部記録層)

上部記録層の塗布量は、0.05～0.45g/m<sup>2</sup>の範囲であることを要する。上部記録層の塗布量が0.05g/m<sup>2</sup>未満であると、画像様露光により発生した熱が下部記録層に拡散、吸熱され感度が低下し、また、画像形成領域（未露光部）での膜強度不足が低下する傾向がある。また、上部記録層塗布量が0.45g/m<sup>2</sup>を超えると、画像形成時に、上部記録層全体を昇温して、画像を形成する必要があるため感度が低下し、また、画像部が表面に形成された傷の影響を受けやすくなり、印刷時の耐薬品性も低下する傾向があり、いずれも好ましくない。

## 【0012】

上部記録層は、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収染料を含有するものである。

上部記録層に含まれる赤外線吸収染料は、赤外線レーザなどの赤外線を吸収し、熱を発生するものであれば、公知のものを任意に選択して使用することができるが、下部記録層への露光を妨げないという観点から、カーボンブラックのような光透過性を有しない顔料は好ましくなく、赤外線透過性の高い染料を用いることが好ましい。好ましい赤外線吸収染料としては、具体的には、インドアニリン色素、シアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素、ポリフィリン誘導体、アントラキノン色素、メロスチリル色素、ピリリウム化合物、ジフェニル及びトリフェニルアゾ化合物、スクアリリウム誘導体等を挙げることができる。

これらの染料は、上部記録層を構成する全固形分に対し0.01～50重量%、好ましくは0.5～30重量%、特に好ましくは1～20重量%の割合で上部記録層中に添加することができる。染料の添加量が0.01重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると記録層の均一性が失われ、耐久性が低下すると共に、下部記録層への露光光源の透過性が低下し、感度が低下する傾向がある。

## 【0013】

本発明において、記録層に使用される水不溶性且つアルカリ水溶性の高分子化合物（以下、適宜、アルカリ可溶性高分子と称する）とは、高分子中の主鎖および／または側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体またはこれらの混合物を包含する。従って、本発明に係る高分子層は、アルカリ性現像液に接觸すると溶解する特性を有するものである。

これらの中でも、下記（1）～（6）に挙げる酸性基を高分子の主鎖および／または側鎖中に有するものが、アルカリ性現像液に対する溶解性の点で好ましい

## 【0014】

- (1) フェノール性水酸基（-Ar-OH）
- (2) スルホンアミド基（-SO<sub>2</sub>NH-R）

(3) 置換スルホンアミド系酸基 (以下、「活性イミド基」という。)

[ $-\text{SO}_2\text{NHCOR}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}\text{SO}_2\text{R}$ 、 $-\text{CONHSO}_2\text{R}$ ]

(4) カルボン酸基 ( $-\text{CO}_2\text{H}$ )

(5) スルホン酸基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ )

(6) リン酸基 ( $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ )

【0015】

上記(1)～(6)中、Arは置換基を有していてもよい2価のアリール連結基を表し、Rは、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

【0016】

上記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有するアルカリ水可溶性高分子の中でも、(1)フェノール基、(2)スルホンアミド基および(3)活性イミド基を有するアルカリ水可溶性高分子が好ましく、特に、(1)フェノール基または(2)スルホンアミド基を有するアルカリ水可溶性高分子が、アルカリ性現像液に対する溶解性、膜強度を十分に確保する点から最も好ましい。

【0017】

次に、これらのアルカリ水可溶性高分子化合物の重合成分の代表的な例について述べる。

(1) フェノール性水酸基を有する重合性モノマーとしては、フェノール性水酸基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物とからなる重合性モノマー、が挙げられ、例えば、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシスチレン等が挙げられる。

具体的には、例えば、N-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシ

エニルメタクリレート、 $\alpha$ -ヒドロキシスチレン、 $m$ -ヒドロキシスチレン、 $p$ -ヒドロキシスチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等が挙げられる。これらフェノール性水酸基を有するモノマーは、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

## 【0018】

(2) スルホンアミド基を有する重合性モノマーとしては、1分子中、窒素原子に少なくとも1つの水素原子が結合したスルホンアミド基( $-\text{NH}-\text{SO}_2-$ )と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物とからなる重合性モノマーが挙げられ、例えば、アクリロイル基、アリル基、又はビニロキシ基と、置換或いはモノ置換アミノスルホニル基又は置換スルホニルイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。このような化合物としては、例えば、特開平8-123029号に記載の一般式(I)~(V)で示される化合物が挙げられる。

## 【0019】

(2) スルホンアミド基を有する重合性モノマーとして具体的には、 $m$ -アミノスルホニルフェニルメタクリレート、 $N$ -( $p$ -アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、 $N$ -( $p$ -アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

## 【0020】

(3) 活性イミド基を有する重合性モノマーとしては、特開平11-84657号に記載の活性イミド基を分子内に有するものが好ましく、1分子中に、活性イミド基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物とからなる重合性モノマーが挙げられる。

## 【0021】

(3) 活性イミド基を有する重合性モノマーとしては、具体的には、 $N$ -( $p$ -トルエンスルホニル)メタクリルアミド、 $N$ -( $p$ -トルエンスルホニル)ア

クリルアミド等を好適に使用することができる。

## 【0022】

(4) カルボン酸基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、カルボン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

(5) スルホン酸基を有するアルカリ可溶性高分子としては、例えば、スルホン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成単位とする重合体を挙げることができる。

(6) リン酸基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、リン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

## 【0023】

本発明のポジ型平版印刷版用材料に用いるアルカリ水可溶性高分子を構成する、前記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有する最小構成単位は、特に1種類のみである必要はなく、同一の酸性基を有する最小構成単位を2種以上、または異なる酸性基を有する最小構成単位を2種以上共重合させたものを用いることもできる。

## 【0024】

共重合の方法としては、従来知られている、グラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

## 【0025】

前記共重合体は、共重合させる(1)～(6)より選ばれる酸性基を有する化合物が共重合体中に10モル%以上含まれているものが好ましく、20モル%以上含まれているものがより好ましい。10モル%未満であると、現像ラチチュードを十分に向上させることができない傾向がある。

本発明では、化合物を共重合して共重合体を形成する場合、その化合物として、前記(1)～(6)の酸性基を含まない他の化合物を用いることもできる。(1)～(6)の酸性基を含まない他の化合物の例としては、下記(m1)～(m12)に挙げる化合物を例示することができるが、これらに限定されるものでは

ない。

(m 1) 2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(m 2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリジルアクリレート、等のアルキルアクリレート。

(m 3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリジルメタクリレート、等のアルキルメタクリレート。

(m 4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

#### 【0026】

(m 5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(m 6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(m 7) スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(m 8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(m 9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソブレン等の

オレフィン類。

(m10) N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等

(m11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(m12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

#### 【0027】

アルカリ水可溶性高分子化合物としては、赤外線レーザー等による露光での画像形成性に優れる点で、フェノール性水酸基を有することが好ましく、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(m-, p-, 又はm-/p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が好ましく挙げられる。

#### 【0028】

また、フェノール性水酸基を有するアルカリ水可溶性高分子化合物としては、更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体が挙げられる。

#### 【0029】

アルカリ水可溶性高分子化合物の共重合の方法としては、従来知られている、グラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

アルカリ水可溶性高分子化合物は、その重量平均分子量が500以上であることが好ましく、1,000~700,000であることがより好ましい。また、その数平均分子量が500以上であることが好ましく、750~650,000

であることがより好ましい。分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は1.1～1.0であることが好ましい。

## 【0030】

アルカリ水可溶性高分子化合物は、それぞれ1種類或いは2種類以上併用してもよく、その合計の含有量が、上部記録層全固形分中、1～90重量%が好ましく、2～70重量%がより好ましく、2～50重量%が特に好ましい。含有量が1重量%未満である場合には、耐久性が悪化する傾向にあり、また、90重量%を超える場合には、感度、画像形成性が低下する傾向があるため好ましくない。

## 【0031】

## (下部記録層)

次に、少なくとも2層のポジ型記録層のうち、支持体に近い側に設けられる下部記録層について説明する。

下部記録層は、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収染料を含有する。下部記録層に含まれる水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂は先に上部記録層において説明したものと同じものを使用することができる。なかでも、上部記録層と下部記録層とが隣接して設けられる場合に両者の界面部分で相溶し、界面が明確でなくなることによる効果の低下を抑制するため、上部記録層の塗布時に下部記録層が溶解されないように、下部記録層に用いられるアルカリ可溶性高分子と上部記録層に用いられるものとは、塗布溶剤に対する溶解性が異なるものを選択して用いることが好ましい。

アルカリ水可溶性高分子化合物は、それぞれ1種類或いは2種類以上併用してもよく、その合計の含有量も上部記録層におけるのと同様に、下部記録層全固形分中、1～90重量%が好ましく、2～70重量%がより好ましく、2～50重量%が特に好ましい。

## 【0032】

本発明において、下部記録層に用いられる赤外線吸収染料は、赤外光を吸収し熱を発生する物質であれば特に制限はなく、上部記録層に適するものとして例示した赤外線吸収染料のほか、例示した以外の赤外線吸収染料を用いることができる。下部記録層においても、カーボンブラックのような顔料では塗布性の点で好

ましくなく、光熱変換機能を有する材料として赤外線吸収染料を用いることが好ましい。

## 【0033】

染料としては、市販の染料及び文献（例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチル染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。本発明において、これらの染料のうち赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが、赤外光もしくは近赤外光を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

## 【0034】

そのような赤外光、もしくは近赤外光を吸収する染料としては例えば特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチル染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英國特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

## 【0035】

また、染料として米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号（米国特許第4,327,169号）記載のトリメチルアリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチルチオピリリ

ウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物等が、市販品としては、エポリン社製のEpolight III-178、Epolight III-130、Epolight III-125等が、特に好ましく用いられる。

## 【0036】

また、染料として特に好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

これらの染料の添加量としては、下部記録層の全固形分に対し0.01~50重量%が好ましく、0.1~30重量%がより好ましく、0.5~20重量%が特に好ましい。

染料の添加量が0.01重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると感光層の均一性が失われ、記録層の耐久性が悪くなる。

## 【0037】

下部記録層の塗布量には、特に制限はなく、用途、望ましい感度、記録特性などに応じて選択できるが、平版印刷版についていえば一般的に0.5~5.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、さらに好ましくは0.5~1.9g/m<sup>2</sup>の範囲である。

## 【0038】

## 【その他の成分】

前記ポジ型記録層（上部記録層、下部記録層）を形成するにあたっては、上記の必須成分の他、本発明の効果を損なわない限りにおいて、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。

例えばオニウム塩、o-キノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の熱分解性であり、分解しない状態ではアルカリ水可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を併用することは、画像部の現像液への溶解阻止性の向上を図る点では、好ましい。オニウム塩としてはジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げる事ができる。

## 【0039】

本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)、特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、特開平3-140140号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号に記載のホスホニウム塩、J. V. C. rivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, No v. 28, p31 (1988)、欧洲特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al. J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧洲特許第370,693号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等があげられる。

オニウム塩のなかでも、ジアゾニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては特開平5-158230号公報記載のものがあげられる。

#### 【0040】

オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-0-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチ

ルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

## 【0041】

好適なキノンジアジド類としてはo-キノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物は、少なくとも1個のo-キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、o-キノンジアジドは熱分解により結着剤の溶解抑制能を失うことと、o-キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により感材系の溶解性を助ける。本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライトーセンシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.)第339~352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させたo-キノンジアジドのスルホン酸エステル又はスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノン(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノン-(1,2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロールーアセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号及び同第3,188,210号に記載されているベンゾキノン-(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノン-(1,2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

## 【0042】

さらにナフトキノン-(1,2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノン-(1,2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドと

ピロガロールーアセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用な○-キノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られている。例えば特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英国特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号などの各明細書中に記載されているものあげることができる。

## 【0043】

○-キノンジアジド化合物の添加量は好ましくは印刷版材料全固形分に対し、1～50重量%、更に好ましくは5～30重量%、特に好ましくは10～30重量%の範囲である。これらの化合物は単一で使用できるが、数種の混合物として使用してもよい。

## 【0044】

○-キノンジアジド化合物以外の添加剤の添加量は、好ましくは1～50重量%、更に好ましくは5～30重量%、特に好ましくは10～30重量%である。本発明の添加剤と接着剤は、同一層へ含有させることが好ましい。

## 【0045】

また、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ-△4-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 $\alpha$ -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4,4',4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',3",4"-テトラヒドロキシ-3,

5, 3', 5' - テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類及び有機酸類の印刷版材料中に占める割合は、0.05~20重量%が好ましく、より好ましくは0.1~1.5重量%、特に好ましくは0.1~1.0重量%である。

#### 【0046】

また、本発明に係る記録層塗布液中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤、E P 95 0517公報に記載されているようなシロキサン系化合物、特開平11-288 093号公報に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を添加することができる。

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名「アモーゲンK」:第一工業(株)製)等が挙げられる。

シロキサン系化合物としては、ジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのブロック共重合体が好ましく、具体例として、(株)チッソ社製、DBE-22

4, DBE-621, DBE-712, DBP-732, DBP-534、独Tego社製、Tego Glide 100等のポリアルキレンオキシド変性シリコーンを挙げることが出来る。

上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の印刷版材料中に占める割合は、0.05~1.5重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

#### 【0047】

本発明における記録層中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物（光酸放出剤）と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲニドと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号及び同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

#### 【0048】

画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料をあげることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）などを挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染

料は特に好ましい。これらの染料は、印刷版材料全固形分に対し、0.01～10重量%、好ましくは0.1～3重量%の割合で印刷版材料中に添加することができる。更に本発明の印刷版材料中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

## 【0049】

本発明の平版印刷版原版の上部、下部の各記録層は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に、まず、下部記録層塗布液を、次いで、上部記録層塗布液を塗布することにより製造することができる。また、所定の装置を用いて2つの記録層を重層塗布することも可能である。

ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、トルエン等をあげることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。

塗布溶剤の選択にあたっては、上部記録層、下部記録層が隣接して設けられる場合に互いの層の界面における相溶を防止するため、上部記録層の塗布溶媒は、下部記録層を実質的に溶解しないものを選択することが好ましい。

溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50重量%である。

## 【0050】

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアーナ

イフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、感光膜の皮膜特性は低下する。本発明における感光性層中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、記録層全固形分中0.01~1重量%、さらに好ましくは0.05~0.5重量%である。

#### 【0051】

##### 〔支持体〕

本発明に使用される支持体としては、必要な強度と耐久性を備えた寸度的に安定な板状物が挙げられ、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

本発明の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。

このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができます。

きる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm～0.6mm程度、好ましくは0.15mm～0.4mm、特に好ましくは0.2mm～0.3mmである。

## 【0052】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッティング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、亜硫酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

## 【0053】

陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1～80重量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60A/dm<sup>2</sup>、電圧1～100V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m<sup>2</sup>より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなつて、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号に開示されているよう

なアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3, 276, 868号、同第4, 153, 461号、同第4, 689, 272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

## 【0054】

本発明の平版印刷版原版は、支持体上にポジ型の記録層を少なくとも2層積層して設けたものであるが、必要に応じて支持体と下部記録層との間に下塗層を設けることができる。

下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、及びトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

## 【0055】

この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.00

5～10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方では、溶液の濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～5重量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1～12の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。

有機下塗層の被覆量は、2～200mg/m<sup>2</sup>が適当であり、好ましくは5～100mg/m<sup>2</sup>である。上記の被覆量が2mg/m<sup>2</sup>よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、200mg/m<sup>2</sup>より大きくても同様である。

なお、本発明の平版印刷版原版には、上記の各記録層や下塗り層の他、本発明の効果を損なわない限りにおいて、オーバーコート層、中間層、バックコート層などの公知の層を目的に応じて設けることもできる。

#### 【0056】

上記のようにして作成されたポジ型平版印刷版原版は、通常、像露光、現像処理を施される。

像露光に用いられる活性光線の光源としては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが好ましい。発光波長としては、760～850nmが好ましい。

#### 【0057】

本発明の平版印刷版の現像液及び補充液としては従来より知られているアルカリ水溶液を使用できる。

例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、

ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせて用いられる。

## 【0058】

これらのなかでも、本発明の平版印刷版原版の現像液に用いる現像液および補充液としては、従来から知られている、緩衝作用を有する有機化合物と塩基とを主成分とし、実質上、二酸化ケイ素を含有しないアルカリ現像液を用いることが好ましい。本発明では、このような現像液を以下、「非シリケート現像液」と称する。なお、ここで「実質上」とは不可避の不純物及び副生成物としての微量の二酸化ケイ素の存在を許容することを意味する。

本発明の画像形成方法において、前記本発明の平版印刷版原版の現像工程に、前記非シリケート現像液を適用することで、傷の発生抑制効果がより向上し、画像部に欠陥のない、良好な平版印刷版を得ることができる。アルカリ水溶液としては、特にpH12.5～13.5のものが好ましい。

## 【0059】

本発明の製版方法に用いる「非シリケート現像液」は、前記したように緩衝作用を有する有機化合物と塩基とを主成分とするものである。緩衝作用を有する有機化合物としては、特開平8-220775号公報に緩衝作用を有する化合物として記載されている糖類（特に一般式（I）又は（II）で表されるもの）、オキシム類（特に一般式（III）で表されるもの）、フェノール類（特に一般式（IV）で表されるもの）及びフッ素化アルコール類（特に一般式（V）で表されるもの）等が挙げられる。一般式（I）～（V）で表される化合物のなかでも、好ましいものは、一般式（I）又は（II）で表される糖類、一般式（V）で表されるフェノール類であり、さらに好ましくは一般式（I）又は（II）で表される糖類のうち、サッカロース等の非還元糖又はスルホサリチル酸である。非還元糖には、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体、糖類に水素添加して還元した糖アルコール等が含まれる。

## 【0060】

前記トレハロース型少糖類としては、例えば、サッカロースやトレハロースが挙げられ、前記配糖体としては、例えば、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体等が挙げられる。

前記糖アルコールとしては、例えば、D, L-アラビット、リビット、キシリット、D, L-ソルビット、D, L-アンニット、D, L-イジット、D, L-タリット、ズリシット、アロズルシット等が挙げられる。

さらには、二糖類の水素添加で得られるマルチトール、オリゴ糖の水素添加で得られる還元体（還元水あめ）等も好適に挙げることができる。

## 【0061】

上記のうち、非還元糖としては、糖アルコール、サッカロースが好ましく、中でも特に、D-ソルビット、サッカロース、還元水あめが、適度なpH領域に緩衝作用がある点でより好ましい。

これらの非還元糖は、単独でも、二種以上を組合せてもよく、現像液中に占める割合としては、0.1～30重量%が好ましく、1～20重量%がより好ましい。

## 【0062】

前記緩衝作用を有する有機化合物には、塩基としてアルカリ剤を、従来公知のものの中から適宜選択して組合せることができる。

前記アルカリ剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム等の無機アルカリ剤、クエン酸カリウム、クエン酸三カリウム、クエン酸ナトリウム等が挙げられる。

さらに、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノール

アミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も好適に挙げることができる。

これらのアルカリ剤は、単独で用いても、二種以上を組合わせて用いてもよい

#### 【0063】

なかでも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。その理由は、非還元糖に対する添加量を調整することにより、広いpH領域においてpH調整が可能となるためである。

また、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等もそれ自身に緩衝作用があるので好ましい。

#### 【0064】

更に、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量の平版印刷版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液および補充液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で、必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。更に現像液および補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

#### 【0065】

上記現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有する rinsing 液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷版として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

#### 【0066】

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷版用の自

動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽及びスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近は処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

## 【0067】

本発明の平版印刷版原版においては、画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要的画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要的画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

## 【0068】

以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーティングによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

## 【0069】

整面液の塗布量は一般に0.03~0.8 g/m<sup>2</sup> (乾燥重量) が適當である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサー (たとえば富士写真フィルム (株) より販売されているバーニングプロセッサー: 「BP-1300」) などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180~300℃の範囲で1~20分の範囲が好ましい。

## 【0070】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

## 【0071】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

## 【基板の作製】

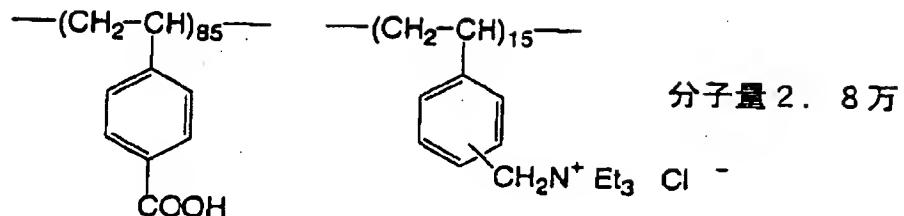
厚み0.3 mmのアルミニウム板 (材質1050) をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパニスー水懸濁液を用いこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッティングを行い、水洗後、さらに20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッティング量は約3 g/m<sup>2</sup>であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度15 A/dm<sup>2</sup>で3 g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥し、さらに、珪酸ナトリウム2.5重量%水溶液で30℃で10秒処理し、下記下塗り液を塗布し、塗膜を80℃で15秒間乾燥し基板を得た。乾燥後の塗膜の被覆量は15 mg/m<sup>2</sup>であった。

## 【下塗り液】

・下記化合物	0.3 g
・メタノール	100 g
・水	1 g

## 【0072】

## 【化1】



## 【0073】

(実施例1～3、比較例1)

得られた基板に以下の下部記録層用塗布液を塗布量が下記表1に記載の量( $g/m^2$ )になるよう塗布したのち、TABAI社製、PERFECT OVEN PH200にてWind Controlを7に設定して140度で50秒間乾燥し、その後、上部記録層用塗布液を塗布量が下記表1に記載の量( $g/m^2$ )になるよう塗布したのち、120度で1分間乾燥し、実施例の平版印刷版原版1～3及び比較例の平版印刷版原版4を得た。

## 【0074】

## 〔下部記録層用塗布液〕

・N-(4-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド/アクリロニトリル/メタクリル酸メチル (36/34/30:重量平均分子量50000)	1.896 g
・クレゾールノボラック( $m/p = 6/4$ 重量平均分子量4500、 残存モノマー0.8wt%)	0.237 g
・シアニン染料A(下記構造)	0.109 g
・4,4'-ビスヒドロキシフェニルスルホン	0.063 g
・無水テトラヒドロフタル酸	0.190 g
・p-トルエンスルホン酸	0.008 g

・エチルバイオレットの対アニオンを

6-ヒドロキシナフタレンスルホン酸に変えたもの 0.05 g

・フッ素系界面活性剤（メガファックF176、

大日本インキ工業（株）社製） 0.035 g

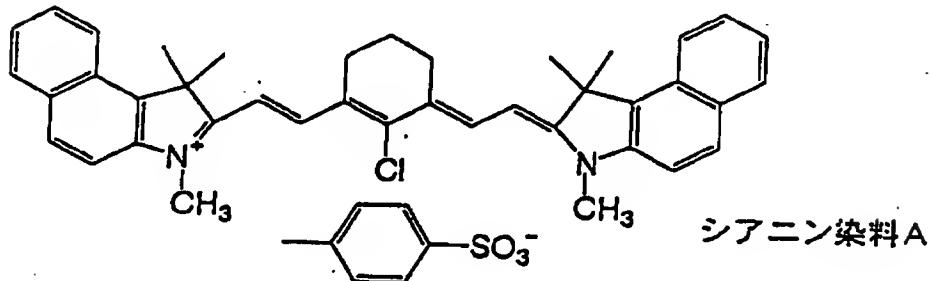
・メチルエチルケトン 26.6 g

・1-メトキシ-2-プロパノール 13.6 g

・γ-ブチロラクトン 13.8 g

【0075】

【化2】



【0076】

〔上部記録層用塗布液〕

・m, p-クレゾールノボラック (m/p比=6/4、重量平均分子量

4500、未反応クレゾール0.8重量%含有) 0.237 g

・シアニン染料A（上記構造） 0.047 g

・ステアリン酸ドデシル 0.060 g

・3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン

ヘキサフルオロホスフェート 0.030 g

・フッ素系界面活性剤（メガファックF176、

大日本インキ化学工業（株）製） 0.110 g

・フッ素系界面活性剤（メガファックMCF-312（30%）、

大日本インキ工業（株）社製） 0.120 g

・メチルエチルケトン 15.1 g

・1-メトキシ-2-プロパノール g

【0077】

【表1】

平版印刷版 原版	塗布量(g/m <sup>2</sup> )		赤外線吸収剤		現像できる キズの荷重 (g)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	画像形成する 現像液の電導度 (mS/cm)	耐薬品性 (万枚)
	上部 記録層	下部 記録層	上部 記録層	下部 記録層				
実施例1	1	0.27	0.85	有	有	75	67	43~51
実施例2	2	0.08	1.10	有	有	50	42	41~49
実施例3	3	0.40	0.65	有	有	120	75	45~55
比較例1	4	0.55	0.83	有	有	135	130	52~75
比較例2	5	0.28	0.83	無	有	80	100	57~75
比較例3	6	0.28	0.80	有	無	3	67	43~45
								6

【0078】

(比較例2)

実施例1の上部記録層用塗布液において、赤外線吸収染料であるシアニン染料

Aを添加しなかったものを用いた以外は実施例1と同様にして平版印刷版原版5を得た。

【0079】

(比較例3)

実施例1の下部記録層用塗布液において、赤外線吸収染料であるシアニン染料Aを添加しなかったものを用いた以外は実施例1と同様にして平版印刷版原版6を得た。

【0080】

[平版印刷版原版の評価]

[耐キズ性テスト]

得られた本発明の平版印刷版原版1～3及び比較例の平版印刷版原版4～6をHEIDON社製引っかき試験機を用いてダイヤ(0.4mm)に荷重をかけてプレートを引っかき、その後、富士写真フィルム(株)製現像液DT-1(希釀して、電導度45mS/cmとしたもの)で現像し、傷が観認できる荷重を表示した。数値が大きいほど耐キズ性に優れていると評価する。

現像液(DT-1)は主成分がソルビトールであり、非シリケート現像液である。

耐キズ性評価の結果を表1に示す。

表1に明らかなように、本発明の平版印刷版原版及び比較例1の平版印刷版原版は、良好な耐キズ性を示した。

【0081】

[感度の評価]

得られた本発明の平版印刷版原版1～3及び比較例の平版印刷版原版4～6をCreo社製Trendsetterにて露光エネルギーを変えて、テストパターンを画像状に描き込みを行った。その後、富士写真フィルム(株)製現像液DT-1(希釀して、電導度45mS/cmとしたもの)で現像し、この現像液で非画像部が現像できる露光エネルギーを測定し、感度とした。数値が小さいほど高感度であると評価する。結果を表1に示す。

【0082】

## 〔現像ラチチュードの評価〕

得られた本発明の平版印刷版原版1～3及び比較例の平版印刷版原版4～6をCreo社製Trendsetterにてピーム強度9w、ドラム回転速度150rpmでテストパターンを画像状に描き込みを行った。

まず、上記の条件で露光した平版印刷版原版1～6を、富士写真フィルム（株）製現像液DT-1の希釈率を変えたものを仕込んだ富士写真フィルム（株）製PSプロセッサー900Hを用い、液温を30度に保ち、現像時間12sで現像した。この時、現像不良の記録層残膜に起因する汚れや着色がないかを確認し、良好に現像が行なえた現像液の電導度を測定した。結果を表1に示す。上限値と下限値との差が大きいものを現像ラチチュードに優れると評価する。

## 〔耐薬品性の評価〕

前記感度の評価におけるのと同様にして、画像形成された平版印刷版を、小森コーポレーション（株）製印刷機リスロンを用いて印刷した。この際、10,000枚印刷する毎に、クリーナー（富士写真フィルム社製、CL-2）で版面を拭く工程を行ないながら、連続して印刷し、どれだけの枚数が充分なインキ濃度を保って印刷できるかを目視にて測定し、耐薬品性を評価した。枚数が多いほど耐薬品性に優れると評価する。結果を前記表1に示す。

## 【0083】

表1に明らかなように、本発明の平版印刷版原版はいずれも、良好な耐キズ性を示し、高感度であり、良好な現像ラチチュードを示し、且つ、耐薬品性にも優れることがわかった。

一方、上部記録層の膜厚が厚すぎる比較例1、上部記録層に赤外線吸収染料を含まない比較例2は、いずれも感度に劣り、下部記録層に赤外線吸収染料を含まない比較例3は、傷が付きやすく、現像ラチチュードが狭く、実用に適さないことがわかった。

## 【0084】

本発明の平版印刷版原版は、画像形成時の感度及び現像ラチチュードに優れているため、低エネルギーで効率よく良好な画像を形成することができ、画像部の傷に起因する欠陥の発生が抑制され、また、得られる画像が表面の微細な傷の影

響を受けにくいため、取り扱い性が良好であり、プレートの再露光などの無駄な工程を省くことができ、実用に適するという利点を有する。

【0085】

【発明の効果】

本発明によれば、画像形成時の感度及び現像ラチチュードに優れ、画像部の傷に起因する欠陥の発生が抑制され、良好な画像を形成し得る記録層を備えたダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版原版を得ることができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 画像形成時の感度及び現像ラチチュードに優れ、画像部の傷に起因する欠陥の発生が抑制され、良好な画像を形成し得る記録層を備えたダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版原版を提供する。

【解決手段】 支持体上に、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収剤を含み、赤外レーザの露光により水不溶性且つアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大するポジ型記録層を少なくとも2層設けてなり、上層のポジ型記録層の塗布量が $0.05 \sim 0.45 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることを特徴とする。ここで、上層のポジ型記録層は複数の記録層のうち、最も表面に近い部分に位置するものであることが好ましい。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フィルム株式会社